

Verfahren zur Herstellung von gesättigten organischen Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von vollständig oder teilweise gesättigten, organischen

- 5 Verbindungen durch katalytische Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen.

Die Herstellung von gesättigten organischen Verbindungen hat in der Technik eine ausgesprochen hohe Bedeutung. Als zwei wichtige Beispiele seien die Härtung von Fetten oder
10 die Herstellung von alicyclischen Verbindungen durch Hydrierung von ungesättigten Fetten beziehungsweise von aromatischen Ausgangsverbindungen genannt.

Bei der Herstellung von gesättigten organischen Verbindungen durch Hydrierung von ungesättigten organischen

- 15 Verbindungen werden Raney-Katalysatoren aufgrund ihrer guten katalytischen Eigenschaften oftmals bevorzugt eingesetzt. Raney-Katalysatoren, die auch als aktivierte Metallkatalysatoren bezeichnet werden, bestehen aus einer Legierung aus mindestens einem katalytisch aktiven Metall
20 und mindestens einem mit Alkalien auslaugbaren Metall. Für die in Alkalien lösliche Legierungskomponente wird vorwiegend Aluminium eingesetzt, es sind aber auch andere Metalle wie beispielsweise Zink und Silizium anwendbar.
Durch Zugabe von Alkalien zu der Legierung wird die
25 auslaugbare Komponente herausgelöst, wodurch der Katalysator aktiviert wird.

Zahlreiche Verfahren zur Herstellung von gesättigten organischen Verbindungen durch katalytische Hydrierung mit Hilfe von Raney-Katalysatoren sind bekannt. Je nach Prozeß
30 werden dabei unterschiedliche Raney-Katalysatoren, genauer gesagt Katalysatoren mit unterschiedlichen aktiven Metallen oder Metallkombinationen eingesetzt.

Beispielsweise beschreiben Wang et al. (Wang, Chengxue; Hua, Xuan; Zhang, Ying; Shiyou Huagong (1992), 21 (6), 359-63) die Hydrierung von Butindiol zur Butandiol mit Hilfe eines Nickel-Raney-Katalysators.

- 5 In dem Dokument EP 0 724 908 wird die Hydrierung von aromatischen Verbindungen mit Hilfe von pulverförmigen Raney-Katalysatoren, die als katalytisch aktive Komponente Ruthenium enthalten, beschrieben. Die Hydrierung findet Anwendung auf unsubstituierte Kohlenwasserstoffe, wie
10 beispielsweise Biphenyl, aber auch auf eine Vielzahl von unterschiedlich substituierten aromatischen Verbindungen, wie Phenol, Diphenylether oder Toluol. Als aromatische Verbindungen können sowohl carbocyclische Verbindungen als auch Heteroaromatene, wie beispielsweise Pyridine zu den
15 entsprechenden gesättigten Substanzen hydriert werden.

Pulverkatalysatoren nach Raney haben den Nachteil, daß sie nur im Batch-Verfahren oder allenfalls im halbkontinuierlichen Verfahren eingesetzt werden können, wenn ausreichende Umsatzraten bei moderaten
20 Reaktionsbedingungen erzielt werden sollen. Außerdem muß der Katalysator nach der katalytischen Umsetzung aufwendig von den Reaktionsmedien abgetrennt werden. Auch aus diesen Gründen ist es bevorzugt, die Herstellung von ganz oder teilweise gesättigten organischen Verbindungen durch
25 Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen mit Hilfe von geformten Raney-Katalysatoren und nach Möglichkeit in einem kontinuierlichen Prozeß durchzuführen. Für diesen Zweck sind Festbettkatalysatoren notwendig, die neben einer guten katalytischen Aktivität auch eine
30 ausreichend gute Festigkeit für den kontinuierlichen Betrieb aufweisen müssen.

In dem Dokument US 6,018,048 wird die Hydrierung von aromatischen Verbindungen in einem kontinuierlichen Verfahren beschrieben, in dem ein Ruthenium-Raney-Katalysator eingesetzt wird. Dieser Katalysator liegt bei
35

der kontinuierlichen Fahrweise in Form von Granulaten in einem Festbett vor. Die katalytisch aktiven Bereiche von granulierten Raney-Katalysatoren liegen üblicherweise nur in einer mehr oder weniger dicken Schicht auf der

- 5 Oberfläche der Granulate. Daher ist an dem in US 6,018,048 beschriebenen Verfahren nachteilig, daß relativ große Anteile des Katalysators nicht katalytisch wirken können. Somit sinkt die Katalysatoraktivität und man benötigt größere Mengen an Katalysator. Ein weiterer Nachteil des
10 bekannten Verfahrens besteht darin, daß die verwendeten Katalysatorgranulate eine relativ große Schüttdichte von oberhalb ca. 1,3 g/ml aufweisen. Dadurch sind beispielsweise besondere Anforderungen an den Reaktor bezüglich der Stabilität gestellt.
- 15 In dem Dokument JP 09132536 A2 wird ein Verfahren zur Hydrierung von Verbindungen mit aromatischen oder aliphatischen Mehrfachbindungen in einem kontinuierlichen Prozeß beschrieben. Der in diesem Verfahren verwendete Nickel-Raney-Katalysator kann in zwei aufeinander folgenden
20 Schritten zunächst im Festbett in Form von Katalysatorklumpen und anschließend nach Zermahlen und erneuter Aktivierung als Pulverkatalysator eingesetzt werden. In diesem Verfahren wird zwar in aufeinander folgenden Schritten annähernd das gesamte potentiell
25 katalytisch wirksame Metall als Katalysator verwendet. Der Zwischenschritt des Zermahlens und anschließenden Aktivierens ist jedoch sehr aufwendig. Betrachtet man dagegen nur den bevorzugten kontinuierlichen Prozeß, ist die geringe Aktivität der Katalysatorklumpen aufgrund des
30 hohen Anteils der nicht aktivierten Metallegierung sowie die hohe Schüttdichte nachteilig.

In dem Dokument DE 199 33 450.1 werden Metallkatalysatoren beschrieben, die in Form von Hohlkörpern, bevorzugt in Form von Hohlkugeln vorliegen. Diese Katalysatoren besitzen eine
35 niedrige Schüttdichte von 0,3 bis 1,3 g/ml. Neben den

Katalysatoren wird außerdem deren Anwendung in Hydrierreaktionen beansprucht. In den Beispielen werden Aktivitätstest für die Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin aufgeführt, in denen bei Verwendung der hohlkugelförmigen

- 5 Katalysatoren der Wasserstoffverbrauch und damit die Aktivität des Katalysators pro Gramm Katalysator deutlich höher ist als bei Verwendung eines Vergleichskatalysators. Die Anwendung der beschriebenen Katalysatoren für die Herstellung von ganz oder teilweise gesättigten organischen
10 Verbindungen durch Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen wird jedoch nicht genannt.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung von vollständig oder teilweise gesättigten organischen Verbindungen, insbesondere vollständig gesättigten

- 15 organischen Verbindungen, durch katalytische Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen zu entwickeln, bei dem die Hydrierung mit einem geformten Hydriertkatalysator vom Raney-Typ durchgeführt wird, der bei ausreichender Festigkeit und einer wesentlich geringeren Schüttgdichte als
20 vergleichbare Katalysatoren eine gleiche oder bessere Hydrieraktivität aufweist, als bei den bisher verwendeten Katalysatoren. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist, bei einem Einsatz von weniger Katalysatormaterial im Vergleich zu bekannten Verfahren gleiche oder bessere Umsatzraten der
25 Ausgangsmaterialien zu erreichen.

Gemäß Erfindung hat sich gezeigt, daß die Herstellung von gesättigten organischen Verbindungen durch Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen mit Hilfe der in dem Dokument DE 199 33 450.1 beschriebenen hohlkörperförmigen

- 30 Raney-Katalysatoren mit deutlich höheren Umsatzraten pro Masseneinheit Katalysator, als mit vergleichbaren Katalysatoren möglich ist. Diese Beobachtung ist insofern überraschend, als daß man nicht zwangsläufig davon ausgehen kann, daß die hohlkörperförmigen Raney-Katalysatoren die
35 erforderlichen Aktivitäten und Selektivitäten im speziellen

Fall der Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von vollständig oder teilweise gesättigten organischen

- 5 Verbindungen durch katalytische Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in Gegenwart eines geformten Raney-Katalysators als Hydriertkatalysator, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der Raney-
10 Katalysator in der Form von Hohlkörpern vorliegt.

Unter organischen Verbindungen mit ungesättigten Bereichen werden gemäß dieser Erfindung solche Verbindungen verstanden, die mindestens eine C-C-Mehrfachbindung, insbesondere eine C-C-Doppelbindung, eine C-C-

- 15 Dreifachbindung oder aromatische C-C-Bindungen enthalten.

Unter vollständig gesättigten organischen Verbindungen werden gemäß Erfindung solche organischen Verbindungen verstanden, die keine C-C-Mehrfachbindung, insbesondere keine C-C-Doppelbindung, keine C-C-Dreifachbindung und

- 20 keine aromatische C-C-Bindungen enthalten. Unter teilweise gesättigten organischen Verbindungen werden solche organischen Verbindungen verstanden, die im Vergleich zur Ausgangsverbindung des erfindungsgemäßen Verfahrens weniger C-C-Mehrfachbindung, insbesondere weniger C-C-
25 Doppelbindung, weniger C-C-Dreifachbindung und weniger aromatische C-C-Bindungen enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß vollständig oder teilweise gesättigte organische Verbindungen mit gleich guten oder höheren Ausbeuten bei
30 Einsatz deutlich geringerer Katalysatormengen hergestellt werden können, als es nach dem Stand der Technik bisher möglich ist.

Der der Erfindung zugrundeliegende Vorteil wird durch die Verwendung von Raney-Katalysatoren in Form von Hohlkörpern erreicht.

Die Herstellung der in dem erfindungsgemäßen Verfahren

5 angewendeten Katalysatoren kann entsprechend der in DE 199 33 450.1 beschriebenen Methode durchgeführt werden.

Nach dieser Methode wird eine Mischung eines

Legierungspulvers aus einem katalytisch aktiven Metall mit einem auslaugbaren Metall, bevorzugt Aluminium, einem

10 organischen Binder und gegebenenfalls einem anorganischen Binder, Wasser und Promotoren auf Kugeln, die bevorzugt aus einem thermisch entfernbaren Material bestehen,

aufgetragen. Besonders bevorzugt können

Polystyrolschaumkugeln verwendet werden. Das Auftragen der

15 die Metallegierung enthaltenden Mischung auf die Polymerkugeln kann bevorzugt in einem Wirbelbett durchgeführt werden. Als organische Binder können bevorzugt 0 - 10 Gew.-% Polyvinylalkohol und/oder 0 - 3 Gew.-% Glycerin eingesetzt werden. Die beschichteten Polymerschaumkugeln

20 werden anschließend oberhalb 300 °C, bevorzugt in einem Bereich von 450 bis 1300 °C calziniert, um den Polymerschaum thermisch zu entfernen und das Metall zu sintern. Dadurch erhalten die Hohlkugeln eine stabile Form.

Nach der Calzinierung werden die hohlkugelförmigen

25 Katalysatoren durch Behandeln mit basischen Lösungen, bevorzugt Alkali- oder Erdalkalihydroxide in Wasser, noch bevorzugter wäßrige Natronlauge aktiviert. Anschließend kann solange mit Wasser gewaschen werden, bis der pH-Wert kleiner als 9 ist. Die so erhaltenen Katalysatoren besitzen 30 Schüttdichten zwischen 0,3 und 1.3 kg/l.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es bevorzugt, daß die hohlkörperförmigen Raney-Katalysatoren Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen, Platin, Palladium, Ruthenium oder Gemische aus diesen Metallen als katalytisch aktive Bestandteile

35 enthalten.

Bevorzugt werden solche Raney-Katalysatoren bei der erfindungsgemäßen Herstellung von gesättigten organischen Verbindungen verwendet, die durch Auslaugen von Aluminium, Silizium und/oder Zink, insbesondere Aluminium, mittels

- 5 Alkalien aktiviert worden sind. Die Aktivierung kann bevorzugt mit wäßrigen Lösungen von Natriumhydroxid durchgeführt werden. In diesem Fall beträgt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Alkalimetallhydroxid im allgemeinen ungefähr 10:1 bis etwa 30:1, vorzugsweise
- 10 ungefähr 15:1 bis 25:1. Das Molverhältnis von Alkalimetallhydroxid zu Aluminium beträgt in der Regel 1:1 bis ungefähr 6:1, vorzugsweise ungefähr 1,5:1 bis ungefähr 3:1.

Das Verfahren wird erfindungsgemäß mit Katalysatoren in Form von Hohlkörpern durchgeführt. Es ist bevorzugt, daß die Raney-Katalysatoren in Form von Hohlkugeln vorliegen. Hohlkugeln sind üblicherweise leicht herzustellen und besitzen eine hohe Bruchfestigkeit.

- 20 Ein wichtiger Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß die verwendeten Raney-Katalysatoren eine geringere Schüttdichte als die nach dem Stand der Technik bekannten Raney-Katalysatoren zur Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen aufweisen. Es ist vorteilhaft, daß die Schüttdichte der verwendeten Raney-Katalysatoren im Bereich von 0,3 g/ml bis 1,3 g/ml liegt.

Bei Anwendung zu großer Katalysatorformkörper kann möglicherweise das zu hydrierende Edukt nicht in ausreichendem Maße mit dem Katalysator in Kontakt kommen. Eine Partikelgröße der Katalysatoren, die zu klein ist, führt dazu, daß bei kontinuierlicher Fahrweise ein sehr großer, eventuell zu großer Druckverlust auftritt. Daher ist es bevorzugt, daß die verwendeten Katalysatorformkörper einen Durchmesser im Bereich von 0,05 bis 20 mm besitzen.

Damit die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren einerseits eine ausreichende Festigkeit und andererseits eine geringe Schüttdichte haben, ist es bevorzugt, daß die verwendeten Katalysatorformkörper eine

- 5 Schalendicke im Bereich von 0,05 bis 7 mm, bevorzugt 0,1 mm bis 5 mm besitzen. Eine geringere Schalendicke kann zu einer nicht ausreichenden Bruchfestigkeit der Katalysatorhohlkörper führen.

Die Katalysatorschalen können undurchlässig sein oder eine 10 Porosität von 0 % bis zu 80% und höher aufweisen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können hohlkörperförmige Katalysatoren verwendet werden, die aus einer oder aus mehreren Schichten bestehen. Haben die Katalysatorformkörper mehrere Schichten, werden die

- 15 Formkörper bei der Herstellung in mehreren Schritten beschichtet und zwischen den einzelnen Beschichtungsschritten getrocknet. Das Trocknen wird bevorzugt im Wirbelbett bei Temperaturen von 60 bis 150 °C durchgeführt.

- 20 Es ist möglich, daß die im Verfahren verwendeten aktivierten Katalysatorformkörper einen anorganischen Binder enthalten. Der Binder ermöglicht eine größere Festigkeit der Katalysatorhohlkörper, die bedingt durch ihre hohle Form nötig ist. Bevorzugt werden Pulver der Metalle, die auch als katalytisch aktive Bestandteile in 25 der Katalysatorlegierung enthalten sind, bei der Herstellung der Katalysatorhohlkörper als Binder zugesetzt. Es ist aber auch möglich, andere Binder, insbesondere andere Metalle als Binder zuzusetzen.

- 30 Oftmals ist es auch vorteilhaft, daß die im Verfahren verwendeten aktivierten Katalysatorformkörper keinen Binder enthalten. Werden gemäß Erfindung Kobaltkatalysatoren zur Herstellung vollständig oder teilweise ungesättigter organischer Verbindungen eingesetzt, werden diese bevorzugt

ohne Binder eingesetzt. Hohlkörperförmige Kobaltkatalysatoren können auch ohne zugesetzten Binder eine ausreichende Festigkeit besitzen.

Die Katalysatorlegierung der erfindungsgemäß verwendeten 5 Katalysatoren ist bevorzugt zu 20-80 Gew.-% aus einem oder mehreren katalytisch aktiven Metallen und zu 20-80 Gew.-% aus einem oder mehreren mit Alkalien auslaugbaren Metallen, bevorzugt Aluminium, zusammengesetzt. Als 10 Katalysatorlegierung kann eine schnell oder eine langsam abgekühlte Legierung verwendet werden. Unter schneller Abkühlung wird beispielsweise eine Abkühlung mit einer Rate von 10 bis 10^5 K/s verstanden. Kühlmedien können verschiedene Gase oder Flüssigkeiten, wie zum Beispiel Wasser, sein. Unter langsamer Abkühlung versteht man 15 Methoden mit kleineren Abkühlraten.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können mit anderen Metallen dotierte hohlkörperförmige Raney-Katalysatoren verwendet werden. Die Dotierungsmetalle werden oftmals auch als Promotoren bezeichnet. Das Dotieren von Raney- 20 Katalysatoren wird beispielsweise in den Dokumenten US 4,153,578, DE 21 01 856, DE 21 00 373 oder DE 20 53 799 beschrieben. Der verwendete hohlkörperförmige Raney-Katalysator kann bevorzugt mit einem oder mehreren der Elemente aus den Gruppen 3B bis 7B, 8 und 1B des 25 Periodensystems, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Vanadium, Tantal, Titan, Wolfram, Molybdän, Rhenium und/oder Metalle der Platingruppe dotiert sein. Es ist auch möglich, aber weniger bevorzugt, daß der verwendete hohlkörperförmige Raney-Katalysator mit einem oder mehreren 30 der Elemente aus den Gruppen 1A, 2A, 2B und/oder 3A des Periodensystems und/oder Germanium, Zinn, Blei, Antimon oder Wismut dotiert ist. Der Anteil an Promotoren im Katalysator kann bevorzugt 0-20 Gew.-% betragen. Die Promotoren können bereits als Legierungsbestandteil

enthalten sein, oder erst zu einem späteren Zeitpunkt, insbesondere nach der Aktivierung zugegeben werden.

Während des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die hohlkörperförmigen Raney-Katalysatoren in der aktivierten 5 Form eingesetzt. Das in den nicht aktivierten Katalysatorformkörpern vorhandene auslaugbare Metall kann im aktivierten Zustand ganz oder nur teilweise mit Alkalien herausgelaugt worden sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit Wasserstoff als 10 Hydriergas oder mit Gasgemischen, die Wasserstoff enthalten, zum Beispiel ein Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff und/oder Kohlendioxid, durchgeführt werden. Um mögliche Vergiftungen des Katalysators zu vermeiden, ist die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren mit einem 15 mindestens 95%, bevorzugt mindestens 99% Wasserstoff enthaltenden Gases beziehungsweise Gasgemisches bevorzugt.

Das Verfahren erlaubt die Herstellung von mehr oder weniger reinen Einzelsubstanzen und auch die Herstellung von Gemischen unterschiedlicher gesättigter Verbindungen.

20 Es ist bevorzugt, daß die Hydrierung in einem Festbett- oder Suspensions-Reaktor in kontinuierlichem Betrieb durchgeführt wird. Die Erfindung sieht aber auch vor, daß man die Hydrierung im Batch-Verfahren durchführt. Bei kontinuierlicher Fahrweise kann der Reaktor im Sumpf- oder 25 im Rieselbettverfahren betrieben werden, wobei das Rieselbettverfahren bevorzugt ist. Reaktoren und genaue Durchführungsmethoden sind bekannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich mit ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen 30 Ausgangsverbindungen durchführen. Es ist möglich, daß die ungesättigten organischen Verbindungen einen oder mehrere Substituenten tragen. Diese Substituenten können unabhängig voneinander zum Beispiel Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-,

Heteroaryl-, Alkenyl-, Alkinyl- F-, Cl-, Br-, I-, NO₂-,
 NH₂-, NHR-, NR₂, OH-, HS-, S=C-, R-CO-O-, R-SO-, R-SO₂-,
 CN-, O=CR-, HOOC-, H₂NOC-, ROOC- oder RO-Reste mit R =
 Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, Alkinyl, Amino,

- 5 Alkylamino sein. Die Reste R können gegebenenfalls weitere Substituenten tragen wie beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkinyl- F-, Cl-, Br-, I-, NO₂-, NH₂-,
 NHAlkyl-, NHArlyl-, NAlkyl₂, NArlyl₂-, OH-, HS-, S=C-, Alkyl-CO-O-, Aryl-CO-O-, Alkyl-SO-, Aryl-SO-, Alkyl-SO₂-, Aryl-SO₂-,
 10 CN-, O=CAlkyl-, O=CAryl-, HOOC-, H₂NOC-, AlkyloOOC-, AryloOOC-, Alkylo-, Cycloalkylo- oder Arylo-Reste.

Verwendet man aromatische Ausgangsverbindungen können diese ein- oder mehrkernig, carbocyclisch oder heterocyclisch und fünf- oder sechsgliedrig sein. Beispiele für geeignete

- 15 Stoffklassen als Ausgangsverbindung sind Benzol und seine Derivate, substituierte und nicht substituierte Pyridine, substituierte und nicht substituierte Pyridazine, substituierte und nicht substituierte Pyrimidine, substituierte und nicht substituierte Pyrazine,
- 20 substituierte und nicht substituierte Triazine, substituierte und nicht substituierte Naphthaline, substituierte und nicht substituierte Chinoline, substituierte und nicht substituierte Isochinoline, substituierte und nicht substituierte Anthracene,
- 25 substituierte und nicht substituierte Furane, substituierte und nicht substituierte Pyrrole und substituierte und nicht substituierte Thiophene.

Die Ausgangsverbindung muß so gewählt werden, daß das gewünschte Produkt durch die Hydrierung von einer oder

- 30 mehreren ungesättigten C-C-Bindungen erhalten werden kann. Beispielsweise ist es möglich, gesättigte Fettsäuren durch Hydrierung von einfach oder von mehrfach ungesättigten Fettsäuren oder aus Gemischen dieser beiden herzustellen.

Es ist auch möglich, substituierte gesättigte Verbindungen

- 35 aus Verbindungen herzustellen, in denen mindestens ein

Substituent unter den erfundungsgemäßen Hydrierbedingungen neu gebildet wird. So ist es beispielsweise möglich, gesättigte Alkohole durch Hydrierung von ungesättigten Aldehyden herzustellen. In diesem Fall wird neben der erfundungsgemäßen Hydrierung der C-C-Doppelbindung auch noch eine Carbonylgruppe in einer Hydroxymethylgruppe umgewandelt. Andere Beispiele sind die Herstellung von gesättigten Aminen aus ungesättigten Nitrilen oder Nitroverbindungen.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform können Cyclohexane mit 0 bis 6 Substituenten aus der Reihe Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkinyl-, F-, Cl-, Br-, I-, NO₂-, NH₂-, NHAlkyl-, NHArlyl-, NAlkyl₂, NAryl₂-, OH-, HS-, AlkylS-, ArylS-, S=C-, Alkyl-CO-O-, Aryl-CO-O-, Alkyl-SO-, Aryl-SO-, Alkyl-SO₂-, Aryl-SO₂-, Alkyl-SO₃-, Aryl-SO₃-, CN-, O=CAlkyl-, O=CAryl-, HOOC-, H₂NOC-, AlkyloOC-, AryloOC-, Alkylo-, SiAlkyl₃-, SiAlkyl₂Arlyl-, SiAlkylArlyl₂-, Cycloalkylo-, Arylo- als Produkte erhalten werden. Gegebenenfalls kann der Substituent ebenfalls durch eine oder mehrere der Gruppen aus der Reihe Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkinyl-, F-, Cl-, Br-, I-, NO₂-, NH₂-, NHAlkyl-, NHArlyl-, NAlkyl₂, NAryl₂-, OH-, HS-, Alkyl-S-, Aryl-S-, S=C-, Alkyl-CO-O-, Aryl-CO-O-, Alkyl-SO-, Aryl-SO-, Alkyl-SO₂-, Aryl-SO₂-, Alkyl-SO₃-, Aryl-SO₃-, CN-, O=CAlkyl-, O=CAryl-, HOOC-, H₂NOC-, AlkyloOC-, AryloOC-, Alkylo-, SiAlkyl₃-, Cycloalkylo-, Arylo-Reste oder heterocyclischer Rest substituiert sein. Besonders bevorzugte Substituenten sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Isopropyl, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Hydroxyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl-, Amino- und Aminomethyl-Reste. Die erfundungsgemäßen Cyclohexane können auch Bestandteil eines anelierten Ringsystems sein. Die anelierten Ringe können alicyclisch, heterocyclisch oder aromatisch sein.

Als Ausgangsverbindung können in der bevorzugten Ausführungsform insbesondere Benzol und dessen Derivate eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, andere Ausgangsverbindungen, beispielsweise Cyclohexene,

5 einzusetzen. Die Substituenten können geminal, vicinal oder in einem größeren Abstand zueinander am Cyclohexanring positioniert sein. Bei der Herstellung von mehrfach substituierten Cyclohexanen ist es möglich, durch Hydrierung eines mehrfach substituierten Benzols

10 unterschiedliche Produkte, insbesondere unterschiedliche Stereoisomere zu erhalten.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gesättigte Heterocyclen mit 0 bis 6 Substituenten aus der Reihe Alkyl-, Cycloalkyl-,

15 Aryl-, Alkenyl-, Alkinyl- F-, Cl-, Br-, I-, NO₂-, NH₂-, NHAlkyl-, NHArlyl-, NAlkyl₂, NArlyl₂-, OH-, HS-, AlkylS-, ArylS- S=C-, Alkyl-CO-O-, Aryl-CO-O-, Alkyl-SO-, Aryl-SO-, Alkyl-SO₂-, Aryl-SO₂-, Alkyl-SO₃-, Aryl-SO₃-, CN-, O=CAlkyl-, O=CAryl-, HOOC-, H₂NOC-, AlkyloOC-, AryloOC-, Alkylo-, 20 SiAlkyl₃-, SiAlkyl₂Aryl-, SiAlkylAryl₂-, Cycloalkylo-, Arylo- als Produkte erhalten werden. Gegebenenfalls kann der Substituent ebenfalls durch eine oder mehrere der Gruppen aus der Reihe Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkinyl- F-, Cl-, Br-, I-, NO₂-, NH₂-, NHAlkyl-, NHArlyl-, 25 NAlkyl₂, NArlyl₂-, OH-, HS-, Alkyl-S-, Aryl-S-, S=C-, Alkyl-CO-O-, Aryl-CO-O-, Alkyl-SO-, Aryl-SO-, Alkyl-SO₂-, Aryl-SO₂-, Alkyl-SO₃-, Aryl-SO₃-, CN-, O=CAlkyl-, O=CAryl-, HOOC-, H₂NOC-, AlkyloOC-, AryloOC-, Alkylo-, SiAlkyl₃-, Cycloalkylo-, Arylo-Reste oder heterocyclischer Rest 30 substituiert sein. Besonders bevorzugte Substituenten sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Hydroxyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl-, Amino- und Aminomethyl-Reste. Es ist auch möglich, daß der 35 hydrierte Heterocyclus in einem anelierten Ringsystem

vorliegt. Die anelierten Ringe können alicyclisch, heterocyclisch oder aromatisch sein.

Bevorzugt werden diese Verbindungen aus den zugrunde liegenden aromatischen Verbindungen durch Hydrierung hergestellt. Es ist jedoch auch möglich, andere ungesättigte Verbindungen als Ausgangssubstanzen zu verwenden.

Nach der bevorzugten Ausführungsform können beispielsweise Tetrahydrofuran und seine Derivate, Pyrrolidin und seine Derivate, Tetrahydrothiophen und seine Derivate, Sulfolan und seine Derivate, Tetrahydrochinolin und seine Derivate, Piperazin und seine Derivate sowie Piperidin und seine Derivate hergestellt werden.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform ist es möglich, daß gesättigte organische Verbindungen der allgemeinen $\text{H}_3\text{C}- (\text{CH}_2)_n-\text{X}$ als Produkte erhalten werden, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30, bevorzugt zwischen 4 und 25 ist, und X eine funktionelle Gruppe aus der Reihe Cycloalkyl-, Aryl-, H-, F-, Cl-, Br-, I-, NO_2- , NH_2- , NHAlkyl-, NHArlyl-, NAlkyl₂, NAryl₂-, OH-, HS-, AlkylS-, ArylS-, S=C-, Alkyl-CO-O-, Aryl-CO-O-, Alkyl-SO-, Aryl-SO-, Alkyl-SO₂-, Aryl-SO₂-, Alkyl-SO₃-, Aryl-SO₃-, CN-, O=CAlkyl-, O=CAryl-, HOOC-, H₂NOC-, AlkyloOC-, AryloOC-, Alkylo-, SiAlkyl₃-, SiAlkyl₂Arlyl-, SiAlkylArlyl₂-, Cycloalkylo-, ArylO- ist. Besonders bevorzugt ist die Herstellung von vollständig gesättigten Fetten, Fettsäuren, Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäureestern, Fettsäurenitrilen und Gemischen dieser Verbindungen.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform ist es möglich, daß Gemische aus vollständig und/oder teilweise gesättigten Fetten, Fettsäuren und/oder Fettsäureestern erhalten werden. Ein solches Verfahren wird in der Technik üblicherweise als Fetthärtung bezeichnet. Bei der Fetthärtung werden Gemische aus ungesättigten und

gesättigten Fetten, ungesättigten und gesättigten Fettsäuren und/oder ungesättigten und gesättigten Fettsäureestern üblicherweise in der Form von Ölen oder niedrig schmelzenden Gemischen katalytisch hydriert. Da der Schmelzpunkt des Produktgemisches mit steigendem Grad der Sättigung zunimmt, erhält man je nach dem Grad der Hydrierung hochschmelzende, niedrig schmelzende oder flüssige Produktgemische. Die Fette, Fettsäuren und Fettsäureester können unverzweigt oder verzweigt und substituiert oder nicht substituiert sein. Bevorzugte Ester sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl- und Glycerylester.

Es ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, daß man als Produkte vollständig oder teilweise gesättigte Polymere erhält. Als Ausgangsprodukte dienen Polymere, die im Polymer C-C-Mehrfachbindungen enthalten.

Beispiel für nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt herzustellende Verbindungen sind Cyclohexan, Cyclohexanol, Cyclohexylamin, Cyclohexylmethylether, Methylcyclohexan,

Ethylcyclohexan, Isopropylcyclohexan, Chlorcyclohexan, Dihydroxycyclohexan, Methyltetrahydrofuran, Chlortetrahydrofuran, 3-Methylpiperidin, 4-Methylpiperidin, 3-Aminopiperidin, 1-Methyl-4-Piperidinol, Laurinsäure, Laurinsäuremethylester, Palmitinsäure, Palmitinsäuremethylester, Stearinsäure, Stearinsäuremethylester, Dodecanol, Hexadecanol oder Octadecanol.

Unabhängig davon, welche Art von vollständig oder teilweise gesättigten Verbindungen hergestellt werden soll, ist es

erfindungsgemäß möglich, in einer Reaktion nur eine gesättigte Verbindung herzustellen. Es ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren jedoch auch möglich, Gemische unterschiedlicher gesättigter Verbindungen herzustellen. Diese Gemische können beispielsweise durch unselektive Hydrierung von Ausgangssubstanzen, die mehrere hydrerbare

C-C-Mehrfachbindungen oder mindestens eine C-C-Mehrfachbindung und mindestens eine andere hydrierbare Gruppe enthalten, oder durch Hydrieren eines Gemisches unterschiedlicher Ausgangsverbindungen erhalten werden.

- 5 Je nach Ausgangsverbindung ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren in Flüssigphase oder in der Gasphase durchzuführen. Dabei ist es stark davon abhängig, von welchen Ausgangsverbindungen man ausgeht. Das Verfahren kann nur dann in Flüssigphase durchgeführt werden, wenn die zu hydrierende Verbindung unter den Reaktionsbedingungen flüssig ist beziehungsweise in einem Lösungsmittel löslich ist.

In vielen Fällen ist die Durchführung in Anwesenheit eines Lösungsmittels bevorzugt. Grundsätzlich können alle 15 gängigen Lösungsmittel eingesetzt werden, soweit sie bei der Hydrierungsreaktion nicht stören. Beispiele für übliche Lösungsmittel sind Wasser, Dioxan, Aceton, Methylethykleton, Tetrahydrofuran, Cyclohexan, Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Cyclohexanol, 20 Etylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Etylenglycolmethylether, Etylenglycolethylether, Etylenglycoldimethylether oder Triethylenglycolmethylether. Ebenso sind Gemische aus verschiedenen Lösungsmittel möglich. Die Anwesenheit von 25 einem oder mehreren Lösungsmitteln kann einerseits dazu führen, daß die Betriebsparameter, wie Druck und Temperatur, in moderateren Bereichen als bei lösungsmittelfreier Durchführung liegen, oder daß die Reaktion überhaupt erst ermöglicht wird. Andererseits kann 30 durch die geschickte Wahl der Lösungsmittel die Selektivität der Hydrierreaktion gesteigert werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole, insbesondere Methanol und Isopropanol, aber auch Toluol, Tetrahydrofuran oder Cyclohexan.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einem Wasserstoffüberdruck durchgeführt. Üblicherweise liegen die Wasserstoffdrucke bei der Hydrierung in einem Bereich zwischen 1 und 300 bar, bevorzugt zwischen 2 und 150 bar.
- 5 Bei der Hydrierung von aromatischen Verbindungen und/oder bei kontinuierlicher Fahrweise müssen in der Regel eher höhere Drucke angewendet werden, als bei der Hydrierung von nicht aromatischen Ausgangssubstanzen beziehungsweise bei Durchführung im Batch-Verfahren..
- 10 Abhängig von der jeweiligen ungesättigten Ausgangsverbindung kann die Hydrierung in einem Temperaturbereich zwischen 0 °C und ungefähr 300 °C, vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und 200 °C, insbesondere zwischen 25 und 150 °C durchgeführt werden.
- 15 Bei kontinuierlicher Fahrweise werden üblicherweise höhere Temperaturen als bei entsprechender Durchführung im Batch-Verfahren benötigt.
- Es ist möglich, durch Variieren der Reaktionsbedingungen bei der Herstellung von vollständig oder teilweise gesättigten organischen Verbindungen durch katalytische Hydrierung von ungesättigten Verbindungen andere in der Ausgangsverbindung anwesende hydrierbare Gruppen ebenfalls zu hydrieren oder nicht zu hydrieren. Damit ist es einerseits möglich, daß man als Produkte gesättigte 20 organische Verbindungen erhält, die andere funktionelle Gruppen als die ungesättigte Ausgangsverbindung enthalten. Auf der anderen Seite ist es auch möglich, gesättigte 25 Verbindungen zu erhalten, die als Substituenten weitere hydrierbare Gruppen enthalten.
- 30 Die Herstellung der vollständig oder teilweise gesättigten organischen Verbindungen kann in vielen Fällen bevorzugt kontinuierlich im Festbettverfahren oder halbkontinuierlich durchgeführt werden. Die Prozeßführung kann dabei im sogenannten Rieselbettverfahren oder im Sumpfverfahren 35 durchgeführt werden. Die zu hydrierende Substanz oder

Lösung kann entsprechend von oben oder von unten durch das Katalysatorbett geleitet werden. Dabei kann in bekannter Weise ein Gleichstrom- oder ein Gegenstromverfahren eingesetzt werden. Die Katalysatorbelastungen können

- 5 üblicherweise im Bereich zwischen 0,05 und 20 kg ungesättigter Ausgangsverbindung pro kg Katalysator und Stunde liegen.

Bei kontinuierlicher Fahrweise ist es auch möglich, die Hydrierung in zwei oder mehr Stufen durchzuführen.

- 10 Beispielsweise kann die Hydrierung in einer ersten Stufe bei einer Temperatur im Bereich zwischen 20 und 60 °C durchgeführt, und in einer zweiten Stufe bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 100 °C komplettiert werden. Auf diese Weise kann beispielsweise die Bildung von
15 Nebenprodukten vermindert werden.

Die Erfindung sieht jedoch auch vor, daß die Hydrierung im Suspensionsverfahren durchgeführt wird, oder im Batch-Verfahren in der Art, daß der Katalysator in einem Katalysatorkorb fest angeordnet ist. Geeignete Reaktoren

- 20 für die genannten Verfahrensweisen sind nach dem Stand der Technik bekannt. In diesem Fall ist die eingesetzte Menge an Hydrierkatalysator üblicherweise unkritisch. Zu kleine Mengen an Katalysator führen jedoch zu langen Reaktionszeiten, während zu große Katalysatormengen in der
25 Regel unwirtschaftlich sind. Erfindungsgemäß setzt man beispielsweise zwischen 0,1 und 40 Gew.-% an Katalysatorfeuchtmasse, bezogen auf die Masse der zu hydrierenden ungesättigten Ausgangsverbindung ein, bevorzugt 0,1-30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5-20 Gew.-%.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von vollständig oder teilweise gesättigten organischen Verbindungen durch katalytische Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen mit Hilfe von hohlkörperförmigen Raney-Katalysatoren hat folgende
35 Vorteile:

Der erfindungsgemäß verwendete hohlkörperförmige Raney-Katalysators besitzt eine deutlich geringere Schüttdichte als bisher verwendete Raney-Katalysatoren. Dadurch wird wesentlich weniger Katalysatormaterial benötigt, als in den 5 bisher bekannten Verfahren.

Trotz der deutlich geringeren Menge an Katalysatormaterial kann die Herstellung von gesättigten organischen Verbindungen mit hohen Umsatzraten, sehr guten Ausbeuten und sehr guten Raum-Zeit-Ausbeuten durchgeführt werden.

- 10 Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysator hat eine sehr gute Festigkeit. Daraus resultiert eine über lange Zeit anhaltende sehr gute Hydrieraktivität, so daß im kontinuierlichen Betrieb lange Laufzeiten ohne Unterbrechungen erreicht werden.
- 15 Der Katalysator ist aufgrund seiner Beschaffenheit nach der Reaktion leicht vom Reaktionsmedium abzutrennen.

Anwendungsbeispiel 1

Die katalytische Aktivität des Katalysators von den 20 Beispielen 1 bis 7 während der Hydrierung von Butindiol (BID) zu 1,4-Butandiol (BDO) und Butendiol (BED) wurden verglichen. Zu diesem Zweck wurden 40 ml Katalysator (von 35 bis 73 Gramm des entsprechenden Katalysatoren) in einem Rohrreaktor eingefüllt und in einem Rieselphase getestet. 25 Der Temperatur der Reaktion wurde 150°C, die Konzentration des Butindiol im Wasser wurde 50 Gew.-%, der PH-Wert der Reaktionslösungen wurde mit NaHCO₃ zu 7 eingestellt und der Druck der Reaktion betrug von 35 bis 60 bar. Der Durchsatz von Wasserstoff betrug 82,5 l/h und der Durchsatz von 30 Butindiol betrug 0,20 bis 1,7 g Butindiol/h·ml Katalysator. Die Produktmischung wurde bei GC analysiert.

Beispiel 1

Ein freifließendes, pelletierbares Katalysatorgemisch wurde gemäß den Anweisungen in der EP 0 648 534 A1 für einen Katalysator aus 1000 Gram 50% Ni und 50% Al

- 5 Legierungspulver (Diese Legierung wurde im Induktionsofen geschmolzen und wasserverdüst), 75 Gram reinem Nickelpulver (99% Ni und $d_{50} = 21 \mu\text{m}$) und 50 Gram Ethylen-Bis-Stearoylelamid hergestellt. Aus diesem Gemisch wurden 10 Tabletten mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke von 3 mm komprimiert. Die geformten Artikel wurden 2 Stunden lang bei 700°C kalziniert. Nach der Kalzinierung wurden die Tabletten 2 Stunden lang bei 80°C in 20%iger Natronlauge aktiviert. 40 ml (66,6 Gram) von diesem Katalysator wurden laut Anwendungsbeispiel 1 geprüft und 15 die Ergebnisse von diesem Versuch sind im Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1. Die Ergebnisse von Beispiel 1

Druck [bar]	Durchsatz [g BID/(h·ml Kat.)]	Unsatz [%]	Sel. [%] ^A	Sel. Ohne BED [%] ^B	Aktivität Pro Gewicht ^C	Aktivität Pro Volumen ^D
35	0,20	99,4	75,7	85,5	2,389	3,977
60	0,20	99,7	63,1	70,3	2,994	4,984

^A % Selektivität

20 ^B % Selektivität, wo die Menge von BED nicht gerechnet ist

^C Aktivität pro Gewicht = [g BDO/h·g Kat]

^D Aktivität pro Gewicht = [g BDO/h·ml Kat]

Beispiel 2

- 25 Ein freifließendes, pelletierbares Katalysatorgemisch wurde gemäß den Anweisungen in der EP 0 648 534 A1 für einen Katalysator aus 1000 Gram 50% Ni und 50% Al Legierungspulver (Diese Legierung wurde im Induktionsofen

geschmolzen und wasserverdüst), 75 Gram reinem Nickelpulver (99% Ni und d₅₀ = 21 µm) und 50 Gram Ethylen-Bis-Stearoylaminid hergestellt. Aus diesem Gemisch wurden Tabletten mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke von 3 mm komprimiert. Die geformten Artikel wurden 5 Stunden lang bei 700°C kalziniert. Nach der Kalzinierung wurden die Tabletten 2 Stunden lang bei 80°C in 20%iger Natronlauge aktiviert. Diese Katalysator wurde mit einer Natronmolybdatlösung dotiert und der Mo-Gehalt des Katalysators am Ende wurde 0,2%. 40 ml (72,8 Gram) von diesem Katalysator wurden laut Anwendungsbeispiel 1 geprüft und die Ergebnisse von diesem Versuch sind im Tabelle 2 dargestellt.

15 Tabelle 2. Die Ergebnisse von Beispiel 2

Druck [bar]	Durchsatz [g BID/(h·ml Kat.)]	Unsatz [%]	Sel. [%] ^a	Sel. Ohne BED [%] ^b	Aktivität Pro Gewicht ^c	Aktivität Pro Volumen ^d
35	0,40	97,4	55,6	73,5	0,37	0,67

^a % Selektivität^b % Selektivität, wo die Menge von BED nicht gerechnet ist^c Aktivität pro Gewicht = [g BDO/h·g Kat]^d Aktivität pro Gewicht = [g BDO/h·ml Kat]

20

Beispiel 3

Durch Suspendieren von 1730 Gram 53% Ni und 47% Al Legierungspulver und 130 Gram reinem Nickelpulver (99% Ni und d₅₀ = 21 µm) im 1557 ml einer wässerigen Lösung mit einem Gehalt an ca. 2 Gew.%Polyvinylalkohol wurde eine Beschichtungslösung hergestellt. Diese Suspension wurde sodann auf 1.000 ml Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser um ca. 2 mm aufgesprührt, während diese in einem nach oben gerichteten Luftstrom suspendiert waren. 1 Liter von dieser Kugeln wurde mit einer Legierungslösung weiter beschichtet. Die Lösung für die zweite Schicht bestand aus 1203 Gram 53%

Ni und 47% Al Legierungspulver, 90 Gram reinem Nickelpulver (99% Ni und $d_{50} = 21 \mu\text{m}$) und 1083 ml einer wässerigen Lösung mit einem Gehalt an ca. 2 Gew.% Polyvinylalkohol. Diese Suspension wurde sodann auf 1.000 ml der zuvor genannten, mit Ni/Al vorbeschichteten polystyrolkugeln aufgesprüht, während diese in einem nach oben gerichteten Luftstrom (Stickstoff und andere Gase können auch angewandt werden) suspendiert waren. Nach dem Beschichten der Polystyrolkugeln mit den zuvor erwähnten Lösungen wurden die Kugeln bis 500°C erwärmt, um das Polystyrol herauszubrennen. Die Ni/Al Hohlkugeln wurden sodann bis 800°C erwärmt, um die Legierungsteilchen und Nickelpulver zusammenzusintern. Die Hohlkugeln wurden sodann in einer 20 Gew.-%igen Natronlauge ca. 1,5 Std. bei 80°C aktiviert. Die erhaltenen aktivierte Hohlkugeln hatten einen Durchmesser um ca. 3,3 mm und eine Manteldicke um ca. 700 μm . Diese Katalysator wurde mit einer Natronmolybdatlösung dotiert und der Mo-Gehalt des Katalysators am Ende wurde 0,3%. 40 ml (36,07 Gram) von diesem Katalysator wurden laut Anwendungsbeispiel 1 geprüft und die Ergebnisse von diesem Versuch sind im Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3. Die Ergebnisse von Beispiel 3

Druck [bar]	Durchsatz [g BID/(h·ml Kat.)]	Unsatz [%]	Sel. [%] ^A	Sel. Ohne BED [%] ^B	Aktivität Pro Gewicht ^C	Aktivität Pro Volumen ^D
60	0,80	99,8	83,0	89,5	0,89	0,798

^A % Selektivität^B % Selektivität, wo die Menge von BED nicht gerechnet ist^C Aktivität pro Gewicht = [g BDO/h·g Kat]^D Aktivität pro Gewicht = [g BDO/h·ml Kat]

Beispiel 4

30 Durch Suspendieren von 1730 Gram 48,5% Ni, 50,1% Al, 0,9% Cr und 0,5% Fe Legierungspulver und 130 Gram reinem

Nickelpulver (99% Ni und $d_{50} = 21 \mu\text{m}$) im 1557 ml einer wässerigen Lösung mit einem Gehalt an ca. 2 Gew.% Polyvinylalkohol wurde eine Beschichtungslösung hergestellt. Diese Suspension wurde sodann auf 1.000 ml 5 Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser um ca. 2 mm aufgesprüht, während diese in einem nach oben gerichteten Luftstrom suspendiert waren. 1 Liter von dieser Kugeln wurde mit einer Legierungslösung weiter beschichtet. Die Lösung für die zweite Schicht bestand aus 1203 Gram 10 48,5% Ni, 50,5% Al, 0,9% Cr und 0,5% Fe Legierungspulver, 90 Gram reinem Nickelpulver (99% Ni und $d_{50} = 21 \mu\text{m}$) und 1083 ml einer wässerigen Lösung mit einem Gehalt an ca. 2 Gew.% Polyvinylalkohol. Diese Suspension wurde sodann auf 1.000 ml der zuvor genannten, mit Ni/Al/Cr/Fe 15 vorbeschichteten polystyrolkugeln aufgesprüht, während diese in einem nach oben gerichteten Luftstrom (Stickstoff und andere Gase können auch angewandt werden) suspendiert waren. Nach dem Beschichten der Polystyrolkugeln mit den zuvor erwähnten Lösungen wurden die Kugeln bis 500°C 20 erwärmt, um das Polystyrol herauszubrennen. Die Ni/Al/Cr/Fe Hohlkugeln wurden sodann bis 800°C erwärmt, um die Legierungteilchen und Nickelpulver zusammenzusintern. Die Hohlkugeln wurden sodann in einer 20 Gew.-%igen Natronlauge ca. 1,5 Std. bei 80°C aktiviert. Die erhaltenen 25 aktivierte Hohlkugeln hatten einen Durchmesser um ca. 3,3 mm und eine Manteldicke um ca. 700 μm . 40 ml (32,88 Gram) von diesem Katalysator wurden laut Anwendungsbeispiel 1 geprüft und die Ergebnisse von diesem Versuch sind im Tabelle 4 dargestellt.

30 Tabelle 4. Die Ergebnisse von Beispiel 4

Druck [bar]	Durchsatz [g BID/(h·ml Kat.)]	Unsatz [%]	Sel. [%] ^a	Sel. Ohne BED [%] ^b	Aktivität Pro Gewicht ^c	Aktivität Pro Volumen ^d
60	0,80	96,12	63,14	79,23	0,94	0,774
60	0,80	94,13	63,00	82,93	0,92	0,754

60	1,60	71,63	48,10	74,17	1,40	1,149
60	1,60	78,28	49,53	73,66	1,53	1,256

^a % Selektivität^b % Selektivität, wo die Menge von BED nicht gerechnet ist^c Aktivität pro Gewicht = [g BDO/h·g Kat]^d Aktivität pro Gewicht = [g BDO/h·ml Kat]

5

Beispiel 5

Ein freifließendes, pelletierbares Katalysatorgemisch wurde gemäß den Anweisungen in der EP 0 648 534 A1 für einen Katalysator aus 1000 Gram 50% Ni und 50% Al

10 Legierungspulver (Diese Legierung wurde im Induktionsofen geschmolzen und wasserverdüst), 75 Gram reinem Nickelpulver (99% Ni und $d_{50} = 21 \mu\text{m}$) und 50 Gram Ethylen-Bis-Stearoylelamid hergestellt. Aus diesem Gemisch wurden Tabletten mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke von 3 mm komprimiert. Die geformten Artikel wurden 2 Stunden lang bei 700°C kalziniert. Nach der Kalzinierung wurden die Tabletten 2 Stunden lang bei 80°C in 20%iger Natronlauge aktiviert. 40 ml (70,3 Gram) von diesem Katalysator wurden laut Anwendungsbeispiel 1 geprüft und 20 die Ergebnisse von diesem Versuch sind im Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5. Die Ergebnisse von Beispiel 5

Druck [bar]	Durchsatz [g BID/(h·ml Kat.)]	Unsatz [%]	Sel. [%] ^a	Sel. Ohne BED [%] ^b	Aktivität Pro Gewicht ^c	Aktivität Pro Volumen ^d
60	0,80	83,6	36,6	66,3	0,38	0,669
60	0,80	88,2	36,8	65,7	0,40	0,706
60	1,60	62,8	28,6	56,3	0,57	1,005

^a % Selektivität^b % Selektivität, wo die Menge von BED nicht gerechnet ist

25

^cAktivität pro Gewicht = [g BDO/h·g Kat]^dAktivität pro Gewicht = [g BDO/h·ml Kat]**Beispiel 6**

5 Ein freifließendes, pelletierbares Katalysatorgemisch wurde
gemäß den Anweisungen in der EP 0 648 534 A1 für einen
Katalysator aus 1000 Gram 50% Ni und 50% Al
Legierungspulver (Diese Legierung wurde im Induktionsofen
geschmolzen und wasserverdüst), 75 Gram reinem Nickelpulver
10 (99% Ni und d₅₀ = 21 µm) und 50 Gram Ethylen-Bis-
Stearoylamid hergestellt. Aus diesem Gemisch wurden
Tabletten mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke
von 3 mm komprimiert. Die geformten Artikel wurden 2
Stunden lang bei 700°C kalziniert. Nach der Kalzinierung
15 wurden die Tabletten 2 Stunden lang bei 80°C in 20%iger
Natronlauge aktiviert. Diese Katalysator wurde mit einer
Natronmolybdatlösung dotiert und der Mo-Gehalt des
Katalysators am Ende wurde 0,2%. 40 ml (70,9 Gram) von
diesem Katalysator wurden laut Anwendungsbeispiel 1 geprüft
20 und die Ergebnisse von diesem Versuch sind im Tabelle 6
dargestellt.

Tabelle 6. Die Ergebnisse von Beispiel 6

Druck [bar]	Durchsatz [g BID/(h·ml Kat.)]	Unsatz [%]	Sel. [%] ^a	Sel. Ohne BED [%] ^b	Aktivität Pro Gewicht ^c	Aktivität Pro Volumen ^d
60	0,80	95,3	51,4	75,1	0,43	0,763
60	0,80	92,1	47,5	73,1	0,42	0,737
60	1,60	71,4	28,9	48,5	0,64	1,142

^a % Selektivität^b % Selektivität, wo die Menge von BED nicht gerechnet ist^cAktivität pro Gewicht = [g BDO/h·g Kat]^dAktivität pro Gewicht = [g BDO/h·ml Kat]

Beispiel 7

Durch Suspendieren von 1730 Gram 53% Ni und 47% Al Legierungspulver und 130 Gram reinem Nickelpulver (99% Ni und $d_{50} = 21 \mu\text{m}$) im 1557 ml einer wässerigen Lösung mit einem Gehalt an ca. 2 Gew.% Polyvinylalkohol wurde eine Beschichtungslösung hergestellt. Diese Suspension wurde sodann auf 1.000 ml Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser um ca. 2 mm aufgesprüht, während diese in einem nach oben gerichteten Luftstrom suspendiert waren. 1 Liter von dieser Kugeln wurde mit einer Legierungslösung weiter beschichtet. Die Lösung für die zweite Schicht bestand aus 1203 Gram 53% Ni und 47% Al Legierungspulver, 90 Gram reinem Nickelpulver (99% Ni und $d_{50} = 21 \mu\text{m}$) und 1083 ml einer wässerigen Lösung mit einem Gehalt an ca. 2 Gew.% Polyvinylalkohol.

Diese Suspension wurde sodann auf 1.000 ml der zuvor genannten, mit Ni/Al vorbeschichteten polystyrolkugeln aufgesprüht, während diese in einem nach oben gerichteten Luftstrom (Stickstoff und andere Gase können auch angewandt werden) suspendiert waren. Nach dem Beschichten der Polystyrolkugeln mit den zuvor erwähnten Lösungen wurden die Kugeln bis 500°C erwärmt, um das Polystyrol herauszubrennen. Die Ni/Al Hohlkugeln wurden sodann bis 800°C erwärmt, um die Legierungsteilchen und Nickelpulver zusammenzusintern. Die Hohlkugeln wurden sodann in einer 20 Gew.-%igen Natronlauge ca. 1,5 Std. bei 80°C aktiviert. Die erhaltenen aktivierte Hohlkugeln hatten einen Durchmesser um ca. 3,3 mm und eine Manteldicke um ca. $700\mu\text{m}$. 40 ml (34,62 Gram) von diesem Katalysator wurden laut Anwendungsbeispiel 1 geprüft und die Ergebnisse von diesem Versuch sind im Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7. Die Ergebnisse von Beispiel 7

Druck [bar]	Durchsatz [g BID/ (h·ml Kat.)]	Unsatz [%]	Sel. [%] ^a	Sel. Ohne BED [%] ^b	Aktivität Pro Gewicht ^c	Aktivität Pro Volumen ^d

60	0,80	99,5	71,0	81,0	0,920	0,796
60	1,60	91,3	44,7	67,9	1,688	1,461

^A % Selektivität^B % Selektivität, wo die Menge von BED nicht gerechnet ist^C Aktivität pro Gewicht = [g BDO/h·g Kat]^D Aktivität pro Gewicht = [g BDO/h·ml Kat]

5

Anwendungsbeispiel 2

Die katalytische Aktivität des Katalysators von dem Beispiel 8 während der Hydrierung von Butindiol (BID) zu 1,4-Butandiol (BDO) und Butendiol (BED) wurden untersucht.

10 Zu diesem Zweck wurden 40 ml Katalysator in einem Rohrreaktor eingefüllt und in einem Blasensäule-Verfahren getestet. Der Temperatur der Reaktion wurde 150°C, die Konzentration des Butindiol im Wasser wurde 50 Gew.-%, der PH-Wert der Reaktionslösungen wurde mit NaHCO₃ zu 7 eingestellt und der Druck der Reaktion wurde 60 bar. Der Durchsatz von Wasserstoff betrug 82,5 l/h und der Durchsatz von Butindiol wurde 0,40 g Butindiol/h·ml Katalysator. Die Produktmischung wurde bei GC analysiert.

20 Beispiel 8

Ein freifließendes, pelletierbares Katalysatorgemisch wurde gemäß den Anweisungen in der EP 0 648 534 A1 für einen Katalysator aus 1000 Gram 50% Ni und 50% Al Legierungspulver (Diese Legierung wurde im Induktionsofen geschmolzen und wasserverdüst), 75 Gram reinem Nickelpulver (99% Ni und d₅₀ = 21 µm) und 50 Gram Ethylen-Bis-Stearoylaminid hergestellt. Aus diesem Gemisch wurden Tabletten mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke von 3 mm komprimiert. Die geformten Artikel wurden 2 Stunden lang bei 700°C kalziniert. Nach der Kalzinierung wurden die Tabletten 2 Stunden lang bei 80°C in 20%iger

Natronlauge aktiviert. Diese Katalysator wurde mit einer Natronmolybdatlösung dotiert und der Mo-Gehalt des Katalysators am Ende wurde 0,2%. 40 ml (72,8 Gram) von diesem Katalysator wurden laut Anwendungsbeispiel 2 geprüft 5 und die Ergebnisse von diesem Versuch sind im Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8. Die Ergebnisse von Beispiel 8

Druck [bar]	Durchsatz [g BID/(h·ml Kat.)]	Unsatz [%]	Sel. [%] ^A	Sel. Ohne BED [%] ^B	Aktivität Pro Gewicht ^C	Aktivität Pro Volumen ^D
60	0,40	99,4	75,7	85,5	2,18	3,97
60	0,40	99,7	63,1	70,3	2,74	4,99

^A % Selektivität10 ^B % Selektivität, wo die Menge von BED nicht gerechnet ist^C Aktivität pro Gewicht = [g BDO/h·g Kat]^D Aktivität pro Gewicht = [g BDO/h·ml Kat]

Anwendungsbeispiel 3

15' Die katalytische Aktivität des Katalysators von den Beispielen 9 und 10 während der Hydrierung von einer Mischung von Aromaten aus Benzene wurden verglichen. Zu diesem Zweck wurden von 11,6 bis 11,0 Gram des Katalysators in einem Körbchem in einem Autoklav eingefüllt und in einem Flüssigphase getestet. Der Temperatur der Reaktion wurde 180°C, die Menge des Aromaten wurde 200 Gram, Die Lösung wurde 1000 upm geruhrt und der Druck der Reaktion wurde 35 bar. Die Aktivität wurde bei H₂ Aufnahme gerechnet.

25 Beispiel 9

11,6 Gram von einem kommerziellen 10%Ni/Al₂O₃-Katalysator wurden laut Anwendungsbeispiel 3 geprüft. Dieser

Katalysatoren hat eine Aktivität pro Katalysatorvolumen von 15,81 ml H₂/ml Kat·h und eine Aktivität pro Katalysatorgewicht von 18,82 ml H₂/g Kat·h gezeigt.

5 Beispiel 10

Durch Suspendieren von 1730 Gram 53% Ni und 47% Al Legierungspulver und 130 Gram reinem Nickelpulver (99% Ni und d₅₀ = 21 µm) im 1557 ml einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt an ca. 2 Gew.% Polyvinylalkohol wurde eine 10 Beschichtungslösung hergestellt. Diese Suspension wurde sodann auf 1.000 ml Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser um ca. 2 mm aufgesprüht, während diese in einem nach oben gerichteten Luftstrom suspendiert waren. 1 Liter von dieser Kugeln wurde mit einer Legierungslösung weiter beschichtet. 15 Die Lösung für die zweite Schicht bestand aus 1203 Gram 53% Ni und 47% Al Legierungspulver, 90 Gram reinem Nickelpulver (99% Ni und d₅₀ = 21 µm) und 1083 ml einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt an ca. 2 Gew.% Polyvinylalkohol. Diese Suspension wurde sodann auf 1.000 ml der zuvor 20 genannten, mit Ni/Al vorbeschichteten polystyrolkugeln aufgesprüht, während diese in einem nach oben gerichteten Luftstrom (Stickstoff und andere Gase können auch angewandt werden) suspendiert waren. Nach dem Beschichten der Polystyrolkugeln mit den zuvor erwähnten Lösungen wurden 25 die Kugeln bis 500°C erwärmt, um das Polystyrol herauszubrennen. Die Ni/Al Hohlkugeln wurden sodann bis 800°C erwärmt, um die Legierungsteilchen und Nickelpulver zusammenzusintern. Die Hohlkugeln wurden sodann in einer 20 Gew.-%igen Natronlauge ca. 1,5 Std. bei 80°C aktiviert. Die erhaltenen aktivierte Hohlkugeln hatten einen Durchmesser um ca. 3,3 mm und eine Manteldicke um ca. 700µm. 11,0 Gram von diesem Katalysator wurden laut Anwendungsbeispiel 3 geprüft. Dieser Katalysatoren hat eine Aktivität pro Katalysatorvolumen von 29,16 ml H₂/ml Kat·h und eine

Aktivität pro Katalysatorgewicht von 36,45 ml H₂/g Kat·h gezeigt.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von vollständig oder teilweise gesättigten organischen Verbindungen durch katalytische Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in Gegenwart eines geformten
10 Raney-Katalysators als Hydrierkatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß der Raney-Katalysator in der Form von Hohlkörpern vorliegt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hohlkörperförmigen Raney-Katalysatoren Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen, Platin, Palladium, Ruthenium oder Gemische aus diesen Metallen als katalytisch aktive Bestandteile enthalten.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Raney-Katalysator in Form von Hohlkugel vorliegt.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schüttdichte der verwendeten Raney-Katalysatoren im Bereich von 0,3 g/ml bis 1,3 g/ml liegt.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Katalysatorformkörper einen Durchmesser im Bereich von 0,05 bis 20 mm besitzen.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten

Katalysatorformkörper eine Schalendicke im Bereich von 0,05 bis 7 mm, bevorzugt 0,1 mm bis 5 mm besitzen.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die im Verfahren verwendeten aktivierten Katalysatorformkörper einen anorganischen Binder enthalten.
- 10 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die im Verfahren verwendeten aktivierten Katalysatorformkörper keinen Binder enthalten.
- 15 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete hohlkörperförmige Raney-Katalysator mit einem oder mehreren der Elemente aus den Gruppen 3B bis 7B, 8 und 1B des Periodensystems, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Vanadium, Tantal, Titan, Wolfram, Molybdän, Rhenium und/oder Metalle der Platingruppe dotiert ist.
- 20 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete hohlkörperförmige Raney-Katalysator mit einem oder mehreren der Elemente aus den Gruppen 1A, 2A, 2B und/oder 3A des Periodensystems und/oder Germanium, Zinn, Blei, Antimon oder Wismut dotiert ist.
- 25 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in einem Festbett- oder Suspensions-Reaktor in kontinuierlichem Betrieb durchgeführt wird.
- 30 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung im Batch-Verfahren durchführt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Cyclohexane mit 0 bis 6

DEUTSCHE
PATENT- UND
MARKEN-
OFFICE

Substituenten aus der Reihe Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-,
 Alkenyl-, Alkinyl- F-, Cl-, Br-, I-, NO₂-, NH₂-,
 NHAlkyl-, NHArlyl-, NAlkyl₂, NAryl₂-, OH-, HS-, AlkylS-,
 ArylS-, S=C-, Alkyl-CO-O-, Aryl-CO-O-, Alkyl-SO-,
 5 Aryl-SO-, Alkyl-SO₂-, Aryl-SO₂-, Alkyl-SO₃-, Aryl-SO₃-,
 CN-, O=CAlkyl-, O=CAryl-, HOOC-, H₂NOC-, AlkyloOC-,
 AryloOC-, Alkylo-, SiAlkyl₃-, SiAlkyl₂Arlyl-,
 SiAlkylArlyl₂-, Cycloalkylo-, Arylo- als Produkte
 erhalten werden.

10 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
 12, dadurch gekennzeichnet, daß gesättigte Heterocyclen
 mit 0 bis 6 Substituenten aus der Reihe Alkyl-,
 Cycloalkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkinyl- F-, Cl-, Br-,
 I-, NO₂-, NH₂-, NHAlkyl-, NHArlyl-, NAlkyl₂, NAryl₂-, OH-,
 15 HS-, AlkylS-, ArylS-, S=C-, Alkyl-CO-O-, Aryl-CO-O-,
 Alkyl-SO-, Aryl-SO-, Alkyl-SO₂-, Aryl-SO₂-, Alkyl-SO₃-,
 Aryl-SO₃-, CN-, O=CAlkyl-, O=CAryl-, HOOC-, H₂NOC-,
 AlkyloOC-, AryloOC-, Alkylo-, SiAlkyl₃-, SiAlkyl₂Arlyl-,
 SiAlkylArlyl₂-, Cycloalkylo-, Arylo- als Produkte
 20 erhalten werden.

15 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
 12, dadurch gekennzeichnet, daß gesättigte organische
 Verbindungen der allgemeinen H₃C-(CH₂)_n-X als Produkte
 erhalten werden, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und
 25 30, bevorzugt zwischen 4 und 25 ist, und X eine
 funktionelle Gruppe aus der Reihe Cycloalkyl-, Aryl-,
 F-, Cl-, Br-, I-, NO₂-, NH₂-, NHAlkyl-, NHArlyl-,
 NAlkyl₂, NAryl₂-, OH-, HS-, AlkylS-, ArylS-, S=C-,
 Alkyl-CO-O-, Aryl-CO-O-, Alkyl-SO-, Aryl-SO-, Alkyl-SO₂-
 30 , Aryl-SO₂-, Alkyl-SO₃-, Aryl-SO₃-, CN-, O=CAlkyl-,
 O=CAryl-, HOOC-, H₂NOC-, AlkyloOC-, AryloOC-, Alkylo-,
 SiAlkyl₃-, SiAlkyl₂Arlyl-, SiAlkylArlyl₂-, Cycloalkylo-,
 Arylo- ist.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
 35 12, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische aus

vollständig und/oder teilweise gesättigten Fetten,
Fettsäuren, **Fettnitrilen**, **Fettamine** und/oder
Fettsäuereestern erhalten werden.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
5 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte Butandiol
oder/und Butendiol von der Hydrierung von Butindiol
ist.
18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
10 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte Butandiol
oder/und Butendiol von der Hydrierung von Butindiol in
der Anwesenheit des schalen aktivierte Tabletten von
Raney-typlegierung ist.
19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
15 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte Butandiol
oder/und Butendiol von der Hydrierung von Butindiol in
der Anwesenheit des schalen aktivierte Tabletten von
Raney-typlegierung, der dotiert mit einem oder mehreren
der Elemente aus den Gruppen 3B bis 7B, 8 und 1B des
Periodensystems, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen,
20 Vanadium, Tantal, Titan, Wolfram, Molybdän, Rhenium
und/oder Metalle der Platingruppe dotiert ist, ist.
20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
25 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte Butandiol
oder/und Butendiol von der Hydrierung von Butindiol in
der Anwesenheit des schalen aktivierte Tabletten von
Raney-typlegierung, der dotiert mit einem oder mehreren
der Elemente aus den Gruppen 1A, 2A, 2B und/oder 3A des
Periodensystems und/oder Germanium, Zinn, Blei, Antimon
oder Wismut dotiert ist, ist.
- 30 21. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
12, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte gesättige
Ringe von der Hydrierung von Aromaten ist.

22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte gesättigte Ringe von der Hydrierung von Aromaten in der Anwesenheit des schalen aktivierte Tabletten von Raney-typlegierung ist.

5

23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte gesättigte Ringe von der Hydrierung von Aromaten in der Anwesenheit des schalen aktivierte Tabletten von Raney-typlegierung, der dotiert mit einem oder mehreren der Elemente aus den Gruppen 3B bis 7B, 8 und 1B des Periodensystems, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Vanadium, Tantal, Titan, Wolfram, Molybdän, Rhenium und/oder Metalle der Platingruppe dotiert ist, ist.

10

15 24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte gesättigte Ringe von der Hydrierung von Aromaten in der Anwesenheit des schalen aktivierte Tabletten von Raney-typlegierung, der dotiert mit einem oder mehreren der Elemente aus den Gruppen 1A, 2A, 2B und/oder 3A des Periodensystems und/oder Germanium, Zinn, Blei, Antimon oder Wismut dotiert ist, ist.

20

Zusammenfassung**Verfahren zur Herstellung von gesättigten organischen Verbindungen**

- 5 Verfahren zur Herstellung von vollständig oder teilweise gesättigten organischen Verbindungen durch katalytische Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen in Gegenwart eines geformten Raney-Katalysators als
- 10 Hydrierkatalysator, wobei der Raney-Katalysator in der Form von Hohlkörpern vorliegt. Als katalytisch aktive Bestandteile werden bevorzugt Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen, Platin, Palladium oder Ruthenium verwendet.

DEUTSCHE PATENT- UND MARKENBLATT